



#5

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF:

ULRICH SCHIRMER ET AL

SERIAL NUMBER: 06/941,323

FILED: DECEMBER 15, 1986

FOR: ACRYLIC ACID DERIVATIVES  
AND FUNGICIDES WHICH  
CONTAIN THESE COMPOUNDS

GROUP ART UNIT: 126

EXAMINER: KILLOS

RECEIVED

AUG 17 1987

GROUP 120

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119  
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

HONORABLE COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS  
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that Applicants claim as priority date December 20, 1985, the filing date of the corresponding convention application filed in West Germany. The corresponding convention application bears Serial Number 3545318.4.

A certified copy of the corresponding convention application is being submitted herewith.

Respectfully submitted,

OBLON, FISHER, SPIVAK,  
McCLELLAND & MAIER, P.C.

*Norman F. Oblon*

Norman F. Oblon  
Registration Number 24,618  
Attorney for Applicants

William E. Beaumont  
Registration Number 30,996

Crystal Square Five - Suite 400  
1755 S. Jefferson Davis Highway  
Arlington, Virginia 22202  
(703) 521-5940  
/jsb



CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

## Bescheinigung

Die BASF Aktiengesellschaft in 6700 Ludwigshafen  
hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Acrylsäurederivate und Fungizide, die  
diese Verbindungen enthalten"

am 20. Dezember 1985 beim Deutschen Patentamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue  
Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patent-  
anmeldung.

Die angeheftete Zusammenfassung, die der Anmeldung bei-  
zufügen, aber kein Bestandteil der Anmeldung ist, stimmt  
mit dem am 20. Dezember 1985 eingereichten Original überein.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patentamt vorläufig die  
Symbole C 07 C 69/734, A 01 N 37/36, A 01 N 37/42, A 01 N 37/44,  
C 07 C 149/40, C 07 C 121/75, A 01 N 37/06, A 01 N 47/30,  
C 07 C 93/14, C 07 C 103/48, C 07 C 125/065, C 07 C 127/19,  
C 07 C 69/76, C 07 C 103/76, C 07 C 147/06, C 07 C 69/738,  
C 07 C 143/78, C 07 C 137/00, A 01 N 41/04, A 01 N 41/06  
und A 01 N 47/20 der Internationalen Patentklassifikation er-  
halten.

Aktenzeichen 35 45 318.4

München, den 12. September 1986

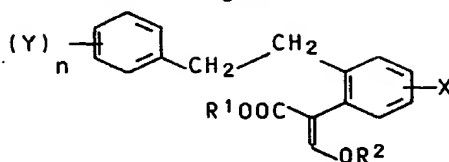
Der Präsident des Deutschen Patentamts

Im Auftrag

Kahler

Patentansprüche

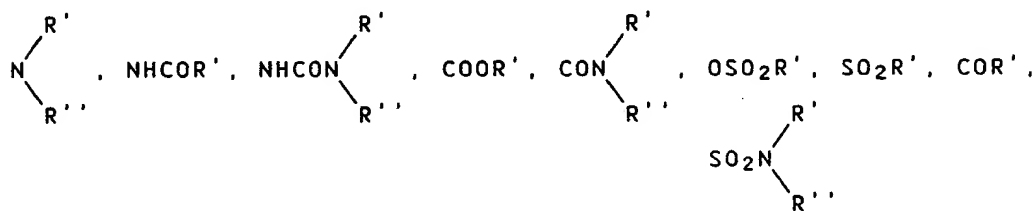
1. Acrylsäurederivate der allgemeinen Formel



in der  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkyl bedeuten,

X Wasserstoff, Halogen,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkoxy, Trifluormethyl, Cyano oder Nitro bedeutet,

Y Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Cycloalkyl, Arylalkyl, Aryl, Aryloxy, Halogen, eine gegebenenfalls substituierte an den Benzolrest annellierte  $\text{C}_4\text{H}_4$ -Kette, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Thiocyanato, Cyano,  $\text{NO}_2$ ,



bedeutet, wobei  $\text{R}'$  und  $\text{R}''$  jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Cycloalkyl oder gegebenenfalls durch Alkyl, Halogen oder Alkoxy substituiertes Phenyl bedeuten und  $n$  die Zahlen 1 bis 4 bedeutet.

2. Fungizid, enthaltend einen Trägerstoff und eine Verbindung gemäß Anspruch 1.
3. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pilze oder die von Pilzbefall bedrohten Materialien, Pflanzen, Saatgüter oder den Boden mit einer fungizid wirksamen Menge einer Verbindung gemäß Anspruch 1 behandelt.
4.  $\alpha$ -(2-Phenethylphenyl)- $\beta$ -methoxyacrylsäuremethylester.
5. Fungizid, enthaltend einen Trägerstoff und die Verbindung gemäß Anspruch 4.

Acrylsäurederivate und Fungizide, die diese Verbindungen enthalten

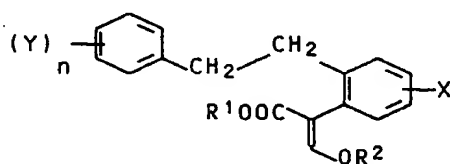
Die vorliegende Erfindung betrifft neue Acrylsäurederivate und Fungizide, welche diese Verbindungen enthalten.

5

Es ist bekannt, N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid als Fungizid in der Landwirtschaft sowie im Obst- und Gartenbau einzusetzen (Chem. Week, June 21, 1972, Seite 46). Das bekannte Mittel ist jedoch nur vor der Infektion verwendbar und seine Wirkung genügt bei niedrigen Aufwandsmengen

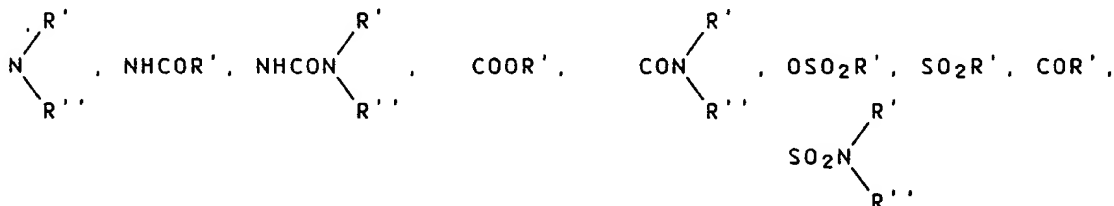
10 den Anforderungen der Praxis nicht.

Es wurde nun gefunden, daß neue Acrylsäurederivate der Formel



in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl bedeuten,  
X Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Trifluormethyl, Cyano oder Nitro  
15 bedeutet,

Y Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aryl, Aryloxy, Halogen, eine gegebenenfalls substituierte an den Benzolrest annellierte C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Kette, Alkoxy, Halogenalkoxy, NO<sub>2</sub>, Alkylthio, Thiocyanato, Cyano,



20 bedeutet, wobei R' und R'' jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Cycloalkyl oder gegebenenfalls durch Alkyl, Halogen oder Alkoxy substituiertes Phenyl bedeuten und n die Zahlen 1 bis 4 bedeutet,

eine ausgezeichnete fungizide Wirkung haben.

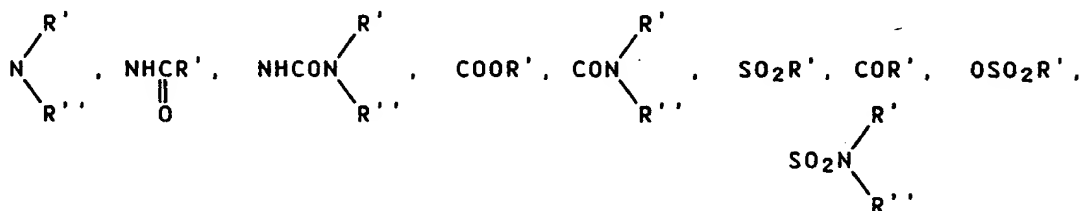
25

Die in der allgemeinen Formel angeführten Reste können beispielsweise folgende Bedeutung haben:

R<sup>1</sup> bzw. R<sup>2</sup> gegebenenfalls verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, (z.B. Methyl, Ethyl, Isopropyl, n-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, iso-Butyl,

30 sec.-Pentyl, n-Hexyl, α-Ethyl-n-hexyl, n-Octyl),

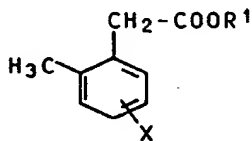
- X Wasserstoff, Halogen (z.B. Fluor, Chlor, Brom), C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy (z.B. Methoxy, n-Butoxy) Trifluormethyl, Cyano oder NO<sub>2</sub>,  
 Y Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl (z.B. Methyl, Ethyl, t-Butyl, Dodecyl), Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, (z.B. Trifluormethyl), C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl (z.B. Methoxymethyl), C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl (z.B. Cyclohexyl), Aralkyl (z.B. Benzyl), Aryl (z.B. Phenyl), Aryloxy (z.B. Phenoxy), Halogen (z.B. Fluor, Chlor, Brom oder Jod), eine gegebenenfalls substituierte C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Kette, die mit dem Benzolring zu einem gegebenenfalls substituierten Naphthylring kondensiert ist, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy (z.B. Isopropoxy, Hexyloxy), Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy (z.B. 1,1,2,2-Tetrafluorethoxy), C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio (z.B. Methylthio), Thiocyanato, Cyano, NO<sub>2</sub>,



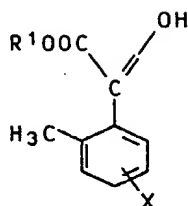
- wobei R' und R'' jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl (z.B. Methyl, Ethyl), C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy (z.B. Methoxy, tert.-Butoxy), C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio (z.B. Methylthio), C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl (z.B. Cyclohexyl) oder  
 15 gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Phenyl (z.B. Phenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Methylphenyl, 3-Methoxyphenyl) bedeuten.

- Die neuen Verbindungen können beispielsweise nach folgendem Verfahren  
 20 hergestellt werden:

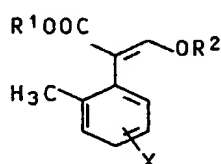
2-Methylphenyllessigsäureester der allgemeinen Formel



- werden nach Wislicenus (Liebigs Annalen 424, 215 (1921) und Liebigs Annalen 413, 206 (1917)) mit Ameisensäuremethylester und Natriumhydrid in  
 25 einem inerten Lösungsmittel zur Reaktion gebracht. Die so erhaltenen Verbindungen der allgemeinen Formel



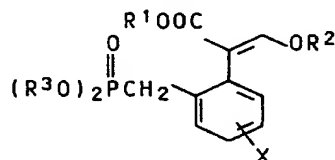
werden mit einem Alkylierungsmittel in Gegenwart einer Base in einem Lösungsmittel (z.B. Aceton) zu  $\alpha$ -(2-Methylphenyl)- $\beta$ -alkoxyacrylsäureestern umgesetzt,



in denen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $X$  die oben genannten Bedeutungen haben.

5

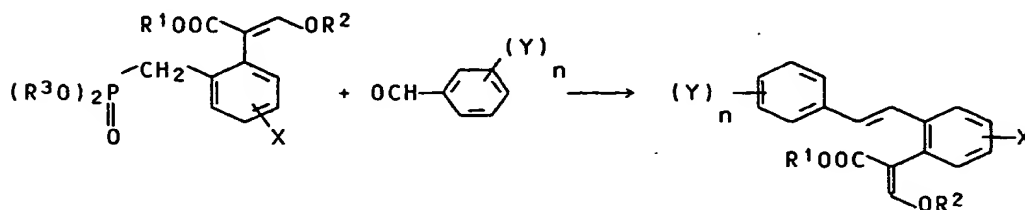
Die Bromierung dieser Verbindung mit N-Bromsuccinimid (Horner, Winkelmann, Angew. Chemie 71, 349 (1959) führt zu  $\alpha$ -(2-Brommethylphenyl)- $\beta$ -alkoxyacrylsäureestern, die mit Phosphorigsäuretrialkylestern zu Phosphonsäureestern der allgemeinen Formel reagieren:



10 in der  $R^1$ ,  $R^2$  und  $X$  die oben genannten Bedeutungen haben und  $R^3$  für  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl steht (Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie 12/1, 433 ff (1963)).

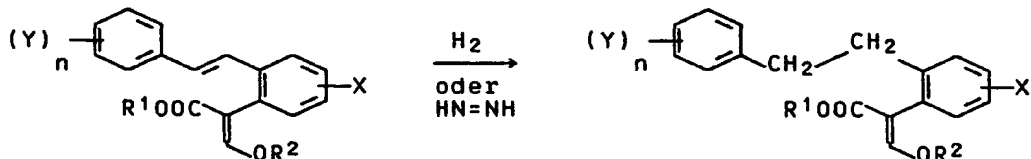
Die oben genannten Phosphonsäureester werden mit gegebenenfalls substituierten Benzaldehyden zu Stilbenderivaten umgesetzt:

15



(vgl. Wadsworth, Emmons, JACS, 83, 1732 (1961)).

Die so erhaltenen Stilbenderivate lassen sich entweder katalytisch mit Wasserstoff (vgl. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie V/2b, 264-267 (1981) oder mit Diimin (vgl. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie IV/1c, 580 und E.E. van Tamelen, R.S. Dewey, 5 M.F. Lease & W.H. Pirkle, JACS 83, 4302 (1961) selektiv zu den neuen Acrylsäurederivaten reduzieren:



Die nachstehenden Vorschriften erläutern die Synthese der Ausgangsverbindungen:

10

#### Vorschrift A

##### $\alpha$ -(2-Methylphenyl)- $\beta$ -methoxy-acrylsäuremethylester

15 16,5 g 2-Methylphenylessigsäuremethylester werden in 10 ml Ameisensäuremethylester gelöst und langsam zu einer Suspension aus 3 g Natriumhydrid in 150 ml abs. Ether getropft. Nach 4 h Rückfluß wird mit verdünnter HCl angesäuert, die org. Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und eingeengt. Man erhält 13,8 g eines hellgelben Öles

20 ( $\alpha$ -Formyl-(2-methylphenyl)essigsäuremethylester), das zusammen mit 5,8 ml Dimethylsulfat, 10,9 g Kaliumcarbonat und 70 ml Aceton 1 h am Rückfluß gekocht wird. Nach dem Filtrieren und Einengen wird in Ether aufgenommen, dann mit verdünntem wäßrigem Ammoniak und mehrfach mit Wasser gewaschen. Nach Abziehen des Ethers erhält man 11,3 g rohen  $\alpha$ -(2-Methylphenyl)- $\beta$ -

25 methoxyacrylsäuremethylester ( $K_{p0,05}$  102-108°C).

30	NMR in $\text{CDCl}_3$ :	7,53	s	1H
		7,16-7,36	bs	4H
		3,64	s	3H
		3,73	s	3H
		2,16	s	3H

#### Vorschrift B

##### 35 $\alpha$ -(2-Brommethylphenyl)- $\beta$ -methoxyacrylsäuremethylester

20,6 g des nach Vorschrift A erhaltenen  $\alpha$ -(2-Methylphenyl)- $\beta$ -methoxyacrylsäuremethylesters, 17,65 g N-Bromsuccinimid, 0,2 g Azodiisobutyro-

nitril und 150 ml  $\text{CCl}_4$  werden langsam auf  $90^\circ\text{C}$  erhitzt. Man hält bei dieser Temperatur bis alles Succinimid auf dem Lösungsmittel schwimmt. Nach Filtration wird eingeengt, das verbleibende Öl in etwa 5 ml Aceton gelöst und mit n-Hexan zur Kristallisation gebracht. Man erhält 27,5 g 5 farblose Kristalle vom Fp.  $86-87^\circ\text{C}$ .

#### Vorschrift C

2-( $\beta$ -Methoxy- $\alpha$ -methoxycarbonyl-vinyl)benzylphosphonsäuredimethylester

10

28,5 g  $\alpha$ -(2-Brommethylphenyl)- $\beta$ -methoxyacrylsäuremethylester werden mit 11,8 ml Phosphorigsäuretrimethylester und 6,5 ml Toluol eine Stunde am Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wird vorsichtig im Vakuum eingeengt, das verbleibende Öl wird nach Lösen in 5 ml Ether mit n-Hexan zur 15 Kristallisation gebracht. Man erhält 27,3 g farblose Kristalle vom Fp.  $94^\circ\text{C}$ .

#### Vorschrift D

20 2-( $\beta$ -Methoxy- $\alpha$ -methoxycarbonylvinyl)stilben

3,14 g 2-( $\beta$ -Methoxy- $\alpha$ -methoxycarbonylvinyl)benzylphosphonsäuredimethylester werden gelöst in 7 ml abs. Tetrahydrofuran (THF) bei  $0^\circ\text{C}$  zu 0,3 g Natriumhydrid in 5 ml abs. THF getropft. Nach 20 bis 30 Min. versetzt man 25 mit 1,1 ml Benzaldehyd, läßt auf  $20^\circ\text{C}$  erwärmen und kocht dann 5 h am Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird eingeengt und mit 15 ml Wasser und 70 ml Ether versetzt. Die organische Phase wird dann 3x mit je 15 ml 10 % (Gew.%) wäßriger  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung sowie 3x mit gesättigter  $\text{NaCl}$ -Lösung ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  wird eingeengt und schließlich 30 aus Chloroform/Hexan umkristallisiert. Man erhält 1,7 g farblose Kristalle vom Fp.  $107-109^\circ\text{C}$  2-( $\beta$ -Methoxy- $\alpha$ -methoxy-carbonylvinyl)stilben.

Das folgende Beispiel erläutert die Herstellung der neuen Verbindungen:

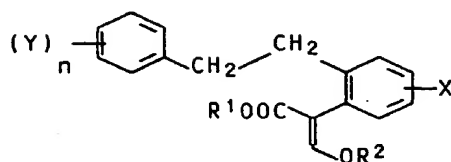
#### 35 Beispiel 1

$\alpha$ -(2-Phenethylphenyl)- $\beta$ -methoxy-acrylsäuremethylester



6 g 2-( $\beta$ -Methoxy- $\alpha$ -methoxycarbonylvinyl)stilben werden in 150 ml 40 Tetrahydrofuran in Gegenwart von 1 g Pd/C (10%ig) bei 0,05 bar Wasserstoffüberdruck und  $17-21^\circ\text{C}$  hydriert. Nach Aufnahme von 0,4 l Wasserstoff wird abfiltriert und eingeengt. Man erhält 5,3 g weiße Kristalle vom Fp.  $52-54^\circ\text{C}$  (Verbindung Nr. 1).

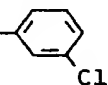


In entsprechender Weise lassen sich folgende Verbindungen herstellen:



Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X	(Y) n	Fp °C/NMR
1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	52-54
2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	
3	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	
4	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	
5	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	
6	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	
7	s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	
8	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	
9	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	
10	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	H	
11	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	
12	CH <sub>3</sub>	s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	
13	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	
14	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-Cl	H	
15	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	H	56-58
16	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	5-Cl	H	
17	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	6-Cl	H	
18	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	5-OCH <sub>3</sub>	H	
19	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	5-CF <sub>3</sub>	H	
20	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	5-CN	H	
21	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	5-NO <sub>2</sub>	4-CH <sub>3</sub>	
22	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	6-NO <sub>2</sub>	H	
23	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
24	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
25	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-CH <sub>3</sub>	
26	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	2-CH <sub>3</sub>	
27	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3-CH <sub>3</sub>	45-48
28	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	2-Cl	
29	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3-Cl	
30	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-Cl	

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X	(Y) n	Fp °C/NMR
31	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	2,4-Cl <sub>2</sub>	
32	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3,5-Cl <sub>2</sub>	
33	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	2-F	
34	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3-F	
35	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-F	
36	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3-CF <sub>3</sub>	48-50
37	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-CF <sub>3</sub>	83-87
38	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-Br	
39	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3-Phenoxy	Öl
40	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-Phenoxy	
41	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	2-OCH <sub>3</sub>	72-75
42	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3-OCH <sub>3</sub>	26-30
43	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-OCH <sub>3</sub>	
44	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-O(t)-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
45	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-O(n)-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
46	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	
47	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-J	
48	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	2,3 	Öl
49	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3,4 	92-93
50	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-OCF <sub>2</sub>	
51	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3-OCF <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub>	
52	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-SCH <sub>3</sub>	
53	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-CN	
54	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3-CN	
55	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-SCN	
56	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
57	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3-NHCOCH <sub>3</sub>	
58	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3-NHCOOCH <sub>3</sub>	
59	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-NHCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
60	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-COOCH <sub>3</sub>	
61	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-CONHCH <sub>3</sub>	
62	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
63	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-Phenylsulfonyl	

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X	(Y) n	Fp °C/NMR
64	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3-COCH <sub>3</sub>	
65	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-OSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
66	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
67	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-NHCONH- 	
68	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-Benzoyl	
69	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3-NO <sub>2</sub>	
70	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-NO <sub>2</sub>	
71	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	2-Cl-6F	
72	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	2,4,5(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
73	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3,4,5(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Ö1
74	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	2,4(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
75	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
76	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-Phenyl	
77	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	2,3,4-Cl <sub>3</sub>	
78	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	2,6-Cl <sub>2</sub>	
79	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3,4-Cl <sub>2</sub>	
80	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3-NO <sub>2</sub> 4CH <sub>3</sub>	
81	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	
82	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	2,4,5(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
83	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3,5-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
84	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3-Benzoyloxy	Ö1
85	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	2,4,6(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
86	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-O(n)C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	
87	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	2-Cl <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	
88	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3NO <sub>2</sub> 4Cl	
89	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	2-Cl <sub>6</sub> NO <sub>2</sub>	
90	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	2-OCF <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub>	
91	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3-Br4OCH <sub>3</sub>	
92	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3-Cl	
93	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-Cl	
94	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3,5Cl <sub>2</sub>	
95	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-F	
96	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-Br	
97	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-CH <sub>3</sub>	

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X	(Y) n	Fp °C/NMR
98	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
99	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-OCH <sub>3</sub>	
100	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3,4,5-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
101	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3-CH <sub>3</sub>	
102	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-(t)C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
103	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	2CH <sub>3</sub>	
104	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4-Cl	
105	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4-F	
106	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4-CH <sub>3</sub>	
107	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4-OCH <sub>3</sub>	
108	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4-NO <sub>2</sub>	

Die neuen Verbindungen zeichnen sich, allgemein ausgedrückt, durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten, Phycomyceten und Basidiomyceten, aus. Sie sind zum Teil systemisch wirksam und können **5** als Blatt-und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besonders interessant sind die fungiziden Verbindungen für die Bekämpfung einer Vielzahl von verschiedenen Kulturpflanzen oder ihren Samen, insbesondere Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Baumwolle, Soja, **10** Kaffee, Zuckerrohr, Obst und Zierpflanzen im Gartenbau, Weinbau sowie Gemüse - wie Gurken, Bohnen und Kürbisgewächse -.

Die neuen Verbindungen sind insbesondere geeignet zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:

**15**

Erysiphe graminis (echter Mehltau) in Getreide,  
Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an Kürbisgewächsen,  
Podosphaera leucotricha an Äpfeln,  
Uncinula necator an Reben,

**20**

Puccinia-Arten an Getreide,  
Rhizoctonia solani an Baumwolle,  
Ustilago-Arten an Getreide und Zuckerrohr,  
Venturia inaequalis (Schorf) an Äpfeln,  
Septoria nodorum an Weizen,

**25**

Pyrenophora teres an Gerste,  
Botrytis cinerea (Grauschimmel) an Erdbeeren, Reben,  
Cercospora arachidicola an Erdnüssen,  
Pseudocercospora herpotrichoides an Weizen, Gerste,  
Pyricularia oryzae an Reis.

Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten,  
Alternaria solani an Kartoffeln, Tomaten,  
Plasmopara viticola an Reben sowie Fusarium- und Verticillium-Arten an  
verschiedenen Pflanzen.

5

Die Verbindungen werden angewendet, indem man die Pflanzen mit den Wirkstoffen besprüht oder bestäubt oder die Samen der Pflanzen mit den Wirkstoffen behandelt. Die Anwendung erfolgt vor oder nach der Infektion der Pflanzen oder Samen durch die Pilze.

10

Die neuen Substanzen können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollen in jedem Fall eine feine und gleichmäßige

15

Verteilung der wirksamen Substanz gewährleisten. Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle der Benutzung von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lö-

20

sungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Frage: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol, Benzol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche

25

Gesteinsmehle, z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel, wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel, wie Lignin, Sulfitablaugen und Methylcellulose.

30

Die fungiziden Mittel enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.% Wirkstoff. Die Aufwandmengen liegen je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,05 und 3 kg Wirkstoff oder mehr je ha.

35

Die neuen Verbindungen können auch im Materialschutz u.a. zur Bekämpfung holzerstörender Pilze wie Coniophora puteana und Polystictus versicolor eingesetzt werden. Die neuen Wirkstoffe können auch als fungizid wirksame Bestandteile lösemittelhaltiger Holzschutzmittel zum Schutz von Holz

40

gegen holzverfärbende Pilze eingesetzt werden. Die Anwendung erfolgt in der Weise, daß man das Holz mit diesen Mitteln behandelt, beispielsweise tränkt oder anstreicht.

Darüber hinaus haben einige der neuen Verbindungen auch eine sehr gute Wirksamkeit gegen humanpathogene Pilze, insbesondere gegen Trichophyton mentagrophytes und Candida albicans.

- 5 Die Mittel bzw. die daraus hergestellten gebrauchsfertigen Zubereitungen, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Stäube, Pasten oder Granulate werden in bekannter Weise angewendet, beispielsweise durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen, Beizen oder Gießen.

10 Beispiele für solche Zubereitungen sind:

Man vermischt 90 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 1 mit 10 Gew.-Teilen

I.

N-Methyl- $\alpha$ -pyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist.

15

- II. 20 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 1 werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gew.-Teilen Xylol, 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes und 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.

20

- III. 20 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 1 werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.

25

- IV. 20 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 1 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gew.-Teilen Cyclohexanol, 65 Gew.-Teilen einer Mineralölfraktion vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.

30

35

- V. 80 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 1 werden mit 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin- $\alpha$ -sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablauge und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in Wasser erhält man eine Spritzbrühe.

40

- VI. 3 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 1 werden mit 97 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gew.% des Wirkstoffs enthält.
- 5 VII. 30 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 1 werden mit einer Mischung aus 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit.
- 10 VIII. 40 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 1 werden mit 10 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensates, 2 Teilen Kieselgel und 48 Teilen Wasser innig vermischt. Man erhält eine stabile wäßrige Dispersion. Durch Verdünnen mit Wasser erhält man
- 15 eine wäßrige Dispersion.
- IX. 20 Teile der Verbindung Nr. 1 werden mit 2 Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Teilen Fettalkoholpolyglykoether, 2 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensats und 68 Teilen eines paraffinischen Mineralöls innig
- 20 vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.

Die erfindungsgemäßen Mittel können in diesen Anwendungsformen auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, wie z.B. Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren und Fungiziden, oder auch mit Düngemitteln

25 vermischt und ausgebracht werden. Beim Vermischen mit Fungiziden erhält man dabei in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums.

30 Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken.

Fungizide, die mit den erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden

35 können, sind beispielsweise:

- Schwefel,  
Dithiocarbamate und deren Derivate, wie  
Ferridimethyldithiocarbamat,  
40 Zinkdimethyldithiocarbamat,  
Zinkethylenbisdithiocarbamat,  
Manganethylenbisdithiocarbamat,  
Mangan-Zink-ethylendiamin-bis-dithiocarbamat,  
Tetramethylthiuramdisulfide,

Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N-ethylen-bis-dithiocarbamat),  
Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat),  
Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat),  
N,N'-Propylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid;

5

Nitroderivate, wie

Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat,  
2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat,  
2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat,

10 5-Nitro-isophthalsäure-di-isopropylester,

heterocyclische Strukturen, wie

2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat,  
2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin,

15 0,0-Diethyl-phthalimidophosphonothioat,

5-Amino-1-(bis-(dimethylamino)-phosphinyl)-3-phenyl-1,2,4-triazol,

2,3-Dicyano-1,4-dithioanthrachinon,  
2-Thio-1,3-dithio-(4,5-b)-chinoxalin,

1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester,

20 2-Methoxycarboxylamino-benzimidazol

2-(Furyl-(2)-benzimidazol

2-(Thiazolyl-(4)-benzimidazol

N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)-tetrahydrophthalimid

N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid

25 N-Trichlormethylthio-phthalimid

N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäurediamid

5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol

2-Rhodanmethylthiobenzthiazol

30 1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol

4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazonon,

Pyridin-2-thio-1-oxid,

8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz,

2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid,

35 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin,

2-Methyl-5,6-dihydro-4-H-pyran-3-carbonsäure-anilid

2-Methyl-furan-3-carbonsäureanilid

2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid

2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäureanilid

40 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäurecyclohexylamid

N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäureamid

2-Methyl-benzoesäure-anilid

2-Jod-benzoesäure-anilid

N-Formyl-N-morpholin-2,2,2-trichlorethylacetal



- Piperazin-1,4-diylbis-(1-(2,2,2-trichlor-ethyl)-formamid  
1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan  
2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze  
2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze
- 5** N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-cis-2,6-dimethylmorpholin  
N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-piperidin  
1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol  
1[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1-H-1,2,4-
- 10** triazol  
N-(n-Propyl)-N-(2,4,6-trichlorphenoxyethyl)-N'-imidazol-yl-harnstoff  
1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon  
1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanol  
1-(4-Phenylphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanol
- 15**  $\alpha$ -(2-Chlorphenyl)- $\alpha$ -(4-chlorphenyl)-5-pyrimidin-methanol  
5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin  
Bis-(p-Chlorphenyl)-pyridinmethanol,  
1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,  
1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl)-2-thioureido)-benzol
- 20**  
sowie verschiedene Fungizide, wie  
Dodecylguanidinacetat,  
3-(3-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl)-glutarimid,  
Hexachlorbenzol,
- 25** DL-Methyl-N-(2,6-dimethyl-phenyl)-N-furoyl(2)-alaninat,  
DL-N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)-alanin-methylester,  
N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-aminobutyrolacton,  
DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(phenylacetyl)-alaninmethylester  
5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin
- 30** 3-(3,5-Dichlorphenyl(5-methyl-5-methoxymethyl-1,3-oxazolidin-2,4-dion  
3-(3,5-Dichlorphenyl)-1-isopropylcarbamoylehydantoin  
N-(3,5-Dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan-1,2-dicarbonensäureamid  
2-Cyano-N-(ethylaminocarbonyl)-2-methoximino)-acetamid  
1-(2-(2,4-Dichlorphenyl)-pentyl)-1H-1,2,4-triazol
- 35** 2,4'-Difluor- $\alpha$ -(1H-1,2,4-triazolyl-1-methyl)-benzhydrylalkohol  
N-(3-Chlor-2,6-dinitro-4-trifluormethylphenyl)-5-trifluormethyl-3-chlor-  
2-amino-pyridin  
1-((bis-(4-Fluorphenyl)-methylsilyl)-methyl)-1H-1,2,4-triazol.
- 40** Für die folgenden Versuche wurde als Vergleich der bekannte Wirkstoff  
N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid (A) verwendet.

Anwendungsbeispiel 1

Wirksamkeit gegen *Phytophthora infestans* an Tomaten

- Blätter von Topfpflanzen der Sorte "Große Fleischtomate" werden mit
- 5 wäßriger Spritzbrühe, die 80 % Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel in der Trockensubstanz enthält, besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Blätter mit einer Zoosporenaufschwemmung des Pilzes *Phytophthora infestans* infiziert. Die Pflanzen werden dann in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei Temperaturen zwischen 16 und 18°C aufgestellt.
- 10 Nach 5 Tagen hat sich die Krankheit auf den unbehandelten, jedoch infizierten Kontrollpflanzen so stark entwickelt, daß die fungizide Wirksamkeit der Substanzen beurteilt werden kann.

- Das Ergebnis des Versuches zeigt, daß der Wirkstoff Nr. 1 bei der Anwen-
- 15 dung als 0,025 und 0,006 %ige (Gew.%) Spritzbrühe eine bessere fungizide Wirkung hat (97 %) als der bekannte Wirkstoff A (80 %).

Anwendungsbeispiel 2

Wirksamkeit gegen *Plasmopara viticola*

20

- Blätter von Topfreben der Sorte "Müller-Thurgau" werden mit wäßriger Spritzbrühe, die 80 % Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel in der Trockensubstanz enthält, besprüht. Um die Wirkungskdauer der Wirkstoffe beurteilen zu können, werden die Pflanzen nach dem Antrocknen des Spritzbelages
- 25 10 Tage im Gewächshaus aufgestellt. Erst dann werden die Blätter mit einer Zoosporenaufschwemmung von *Plasmopara viticola* (*Rebenperonospora*) infiziert. Danach werden die Reben zunächst für 16 Stunden in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei 24°C und anschließend für 8 Tage in einem Gewächshaus mit Temperaturen zwischen 20 und 30°C aufgestellt. Nach
- 30 dieser Zeit werden die Pflanzen zur Beschleunigung des Sporangienträgerausbruches abermals für 16 Stunden in der feuchten Kammer aufgestellt. Dann erfolgt die Beurteilung des Ausmaßes des Pilzausbruches auf den Blattunterseiten.

- 35 Das Ergebnis des Versuches zeigt, daß der Wirkstoff Nr. 1 bei der Anwendung als 0,05 und 0,0125 %ige Spritzbrühe eine gute fungizide Wirkung hat (100 %).

Anwendungsbeispiel 3

40 Wirksamkeit gegen Weizenmehltau

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizenkeimlingen der Sorte "Frühgold" werden mit wäßriger Spritzbrühe, die 80 % Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel in der Trockensubstanz enthält, besprüht und 24 Stunden nach dem

Antrocknen des Spritzbelages mit Oidien (Sporen) des Weizenmehltaus (Erysiphe graminis var. tritici) bestäubt. Die Versuchspflanzen werden anschließend im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C und 75 bis 80 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 7 Tagen wird das  
5 Ausmaß der Mehltauentwicklung ermittelt.

Das Ergebnis des Versuches zeigt, daß bei der Anwendung als 0,025; 0,006 und 0,0015%ige Spritzbrühen die Verbindung 1 eine gute fungizide Wirkung zeigt (100 %).

10

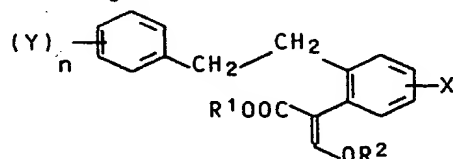
Anwendungsbeispiel 4

Wirksamkeit gegen Pyrenophora teres

Gerstenkeimlinge der Sorte "Asse" werden im Zweiblattstadium mit wäßrigen  
15 Suspensionen, die 80 % Wirkstoff und 20 % Emulgator in der Trockensubstanz enthalten, tropfnaß gespritzt. Nach 24 Stunden werden die Pflanzen mit einer Sporensuspension des Pilzes Pyrenophora teres inoculiert und für 48 Stunden in eine Klimakammer mit hoher Luftfeuchtigkeit bei 18°C gestellt. Anschließend werden die Pflanzen im Gewächshaus bei 20-22°C und  
20 70 % relativer Luftfeuchtigkeit für weitere 5 Tage kultiviert. Dann wird das Ausmaß der Symptomentwicklung ermittelt.

Das Ergebnis des Versuches zeigt, daß bei der Anwendung als 0,05%ige Spritzbrühe beispielsweise der Wirkstoff 1 eine gute fungizide Wirkung  
25 zeigt (100 %).

30

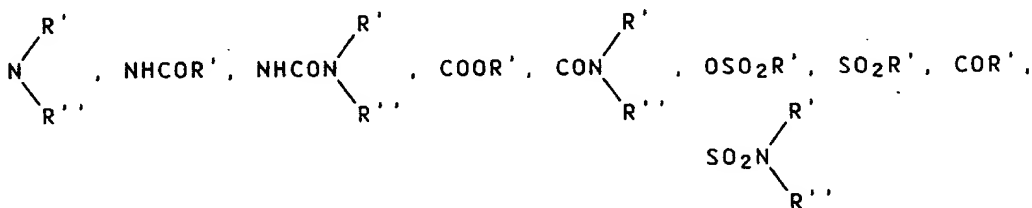
Acrylsäurederivate und Fungizide, die diese Verbindungen enthaltenZusammenfassung**5** Acrylsäurederivate der allgemeinen Formel

in der  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander Alkyl bedeuten,

X Wasserstoff, Halogen, Alkoxy, Trifluormethyl, Cyano oder Nitro bedeutet,

Y Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Cycloalkyl, Aralkyl,

**10** Aryl, Aryloxy, Halogen, eine gegebenenfalls substituierte an den Benzolrest annellierte  $C_4H_4$ -Kette, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Thiocyanato, Cyano,  $NO_2$ ,



bedeutet, wobei  $R'$  und  $R''$  Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Cycloalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeuten

**15** und n die Zahlen 1 bis 4 bedeutet und Fungizide, die diese Verbindungen enthalten.

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY

Certificate

BASF Aktiengesellschaft of 6700 Ludwigshafen lodged with the German Patent Office an application for a patent of invention entitled:

"Acrylic acid derivatives and fungicides which contain these compounds"

on December 20, 1985.

The attached document is a true and accurate copy of the original specification of this application for patent.

The attached summary, which is to be appended to, but is not part of, the application, corresponds to the original, filed on December 20, 1985.

The German Patent Office has provisionally accorded the application the symbols C 07 C 69/734, A 01 N 37/36, A 01 N 37/42, A 01 N 37/44, C 07 C 149/40, C 07 C 121/75, A 01 N 37/06, A 01 N 47/30, C 07 C 93/14, C 07 C 103/48, C 07 C 125/065, C 07 C 127/19, C 07 C 69/76, C 07 C 103/76, C 07 C 147/06, C 07 C 69/738, C 07 C 143/78, C 07 C 137/00, A 01 N 41/04, A 01 N 41/06 and A 01 N 47/20 of the International Patent Classification.

L/S

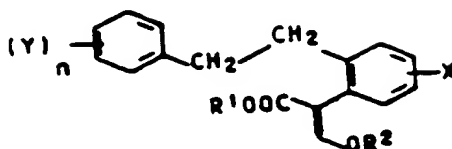
Munich, September 12, 1986

The President of the German Patent Office  
by proxy  
(sgd) Kohler

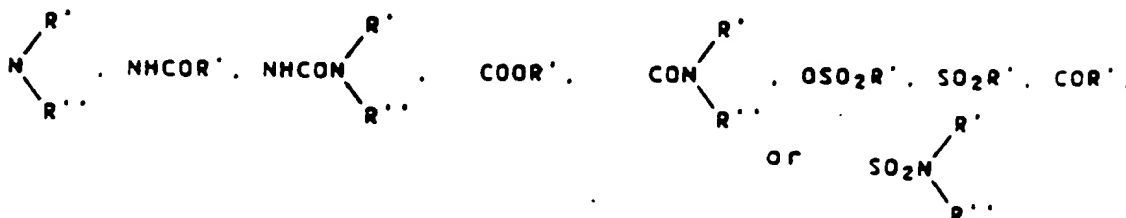
File No. P 35 45 318.4

Claims

1. An acrylic acid derivative of the formula



where  $R^1$  and  $R^2$  independently of one another are each  $C_1$ - $C_8$ -alkyl,  $X$  is hydrogen, halogen,  $C_1$ - $C_4$ -alkoxy, trifluoromethyl, cyano or nitro,  $Y$  is hydrogen, alkyl, haloalkyl, alkoxyalkyl, cycloalkyl, aralkyl, aryl, aryloxy, halogen, an unsubstituted or substituted  $C_4H_4$  chain which is fused to the benzene radical, alkoxy, haloalkoxy,  $NO_2$ , alkylthio, thiocyanato, cyano,



$R'$  and  $R''$  independently of one another are each hydrogen, alkyl, alkoxy, alkylthio or cycloalkyl or are each phenyl which is unsubstituted or substituted by alkyl, halogen or alkoxy, and  $n$  is from 1 to 4.

2. A fungicide containing a carrier and a compound as set forth in claim 1.

3. A process for combating fungi, wherein the fungi or or the materials, plants, seed or the soil threatened by fungus attack are treated with a fungicidally effective amount of a compound as set forth in claim 1.

4. Methyl alpha-(2-phenethylphenyl)-beta-methoxy-acrylate.

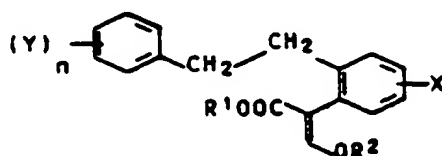
5. A fungicide containing a carrier and the compound as set forth in claim 4.

Acrylic acid derivatives and fungicides which  
contain these compounds

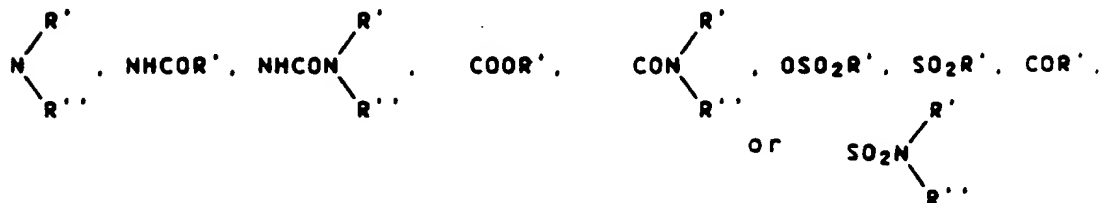
The present invention relates to novel acrylic acid derivatives and fungicides which contain these compounds.

It is known that N-trichloromethylthiotetrahydrophthalimide can be used as a fungicide in agriculture, fruit cultivation and horticulture (Chem. Week, June 21, 1972, page 46). However, the known agent can only be used prior to infection and, at low application rates, its action does not meet the requirements set in practice.

It has now been found that novel acrylic acid derivatives of the formula



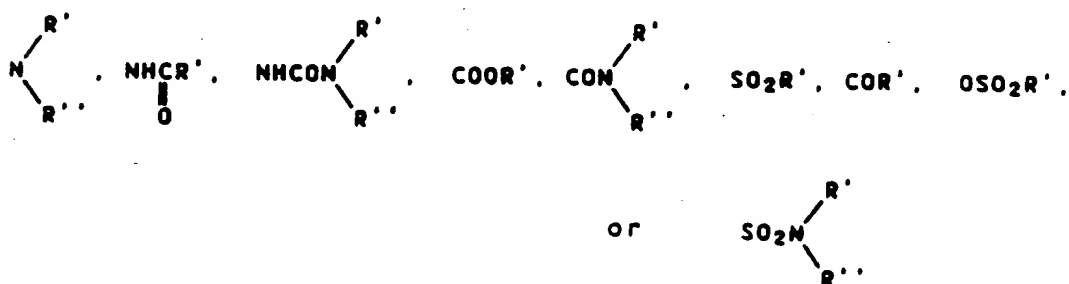
where  $R^1$  and  $R^2$  independently of one another are each  $C_1$ - $C_8$ -alkyl, X is hydrogen, halogen,  $C_1$ - $C_4$ -alkoxy, trifluoromethyl, cyano or nitro, Y is hydrogen, alkyl, haloalkyl, alkoxyalkyl, cycloalkyl, aralkyl, aryl, aryloxy, halogen, an unsubstituted or substituted  $C_4H_4$  chain which is fused to the benzene radical, alkoxy, haloalkoxy,  $NO_2$ , alkylthio, thiocyanato, cyano,



$R'$  and  $R''$  independently of one another are each hydrogen, alkyl, alkoxy, alkylthio or cycloalkyl or are each phenyl which is unsubstituted or substituted by alkyl, halogen

or alkoxy, and n is from 1 to 4, have an excellent fungicidal action.

The radicals mentioned in the general formula may have, for example, the following meanings:  
 $R^1$  and  $R^2$  are each straight-chain or branched  $C_1$ - $C_8$ -alkyl (eg. methyl, ethyl, isopropyl, n-propyl, n-butyl, sec-butyl, tert-butyl, isobutyl, sec-pentyl, n-hexyl,  $\alpha$ -ethyl-n-hexyl or n-octyl), X is hydrogen, halogen (eg. fluorine, chlorine or bromine),  $C_1$ - $C_4$ -alkoxy (eg. methoxy or n-butoxy), trifluoromethyl, cyano or  $NO_2$ , Y is hydrogen,  $C_1$ - $C_{12}$ -alkyl (eg. methyl, ethyl, tert-butyl or dodecyl), halo- $C_1$ - $C_4$ -alkyl (eg. trifluoromethyl),  $C_1$ - $C_4$ -alkoxy- $C_1$ - $C_4$ -alkyl (eg. methoxymethyl),  $C_5$ - $C_8$ -cycloalkyl (eg. cyclohexyl), aralkyl (eg. benzyl), aryl (eg. phenyl), aryloxy (eg. phenoxy), halogen (eg. fluorine, chlorine, bromine or iodine), an unsubstituted or substituted  $C_4H_4$  chain which is fused to the benzene ring to form an unsubstituted or substituted naphthyl ring,  $C_1$ - $C_6$ -alkoxy (eg. isopropoxy or hexyloxy), halo- $C_1$ - $C_4$ -alkoxy (eg. 1,1,2,2-tetrafluoroethoxy),  $C_1$ - $C_4$ -alkylthio (eg. methylthio), thiocyanato, cyano,  $NO_2$



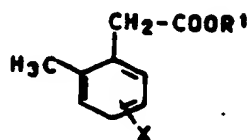
and  $R'$  and  $R''$  independently of one another are each hydrogen,  $C_1$ - $C_4$ -alkyl (eg. methyl or ethyl),  $C_1$ - $C_4$ -alkoxy (eg. methoxy or tert-butoxy),  $C_1$ - $C_4$ -alkylthio (eg. methylthio) or  $C_5$ - $C_8$ -cycloalkyl (eg. cyclohexyl) or are each phenyl which is unsubstituted or substituted by  $C_1$ - $C_4$ -alkyl, halogen or  $C_1$ - $C_4$ -alkoxy (eg. phenyl,



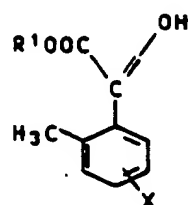
3-chlorophenyl, 4-methylphenyl or 3-methoxyphenyl).

The novel compounds can be prepared, for example, by the following process:

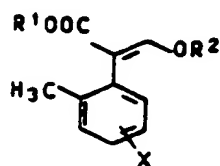
2-methylphenylacetates of the general formula



are reacted by the Wislicenus method (Liebigs Annalen 424 (1921), 215 and Ibid. 413 (1917), 206) with methyl formate and sodium hydride in an inert solvent. The resulting compounds of the general formula



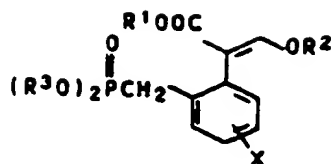
are reacted with an alkylating agent in the presence of a base in a solvent (eg. acetone) to give  $\alpha$ -(2-methylphenyl)- $\beta$ -alkoxyacrylates



in which  $R^1$ ,  $R^2$  and X have the above meanings.

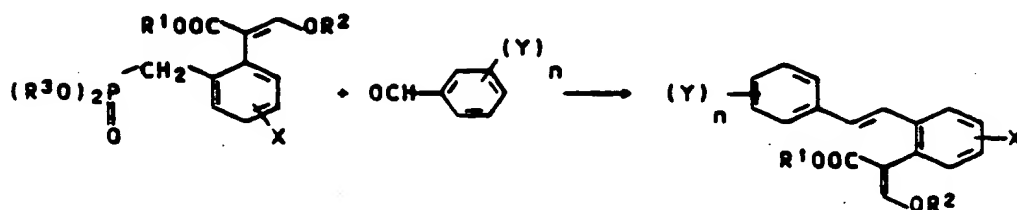
Bromination of this compound with N-bromosuccinimide (Horner and Winkelmann, Angew. Chem. 71 (1959), 349) leads to  $\alpha$ -(2-bromomethylphenyl)- $\beta$ -alkoxyacrylates, which react with trialkyl phosphites to give phosphonates

of the general formula



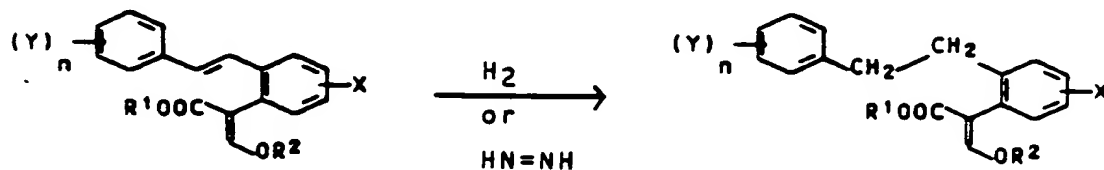
where  $R^1$ ,  $R^2$  and  $X$  have the above meanings and  $R^3$  is C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl (Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie 12/1, 433 et seq. (1963)).

The above phosphonates are reacted with unsubstituted or substituted benzaldehydes to give stilbene derivatives:



(cf. Wadsworth and Emmons, J. Amer. Chem. Soc. 83 (1961), 1732).

The resulting stilbene derivatives can be reduced catalytically and selectively with hydrogen (cf. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie V/2b, 264-267 (1981)) or with diimine (cf. Ibid. IV/1c, 580 and E.E. van Tamelen, R. S. Dewey, M. F. Lease and W. H. Pirkle, J. Amer. Chem. Soc. 83 (1961), 4302) to give the novel acrylic acid derivatives:



The methods below illustrate the synthesis of the

starting compounds.

#### Method A

Methyl  $\alpha$ -(2-methylphenyl)- $\beta$ -methoxyacrylate

16.5 g of methyl 2-methylphenyl acetate are dissolved in 10 ml of methyl formate, and the solution is slowly added dropwise to a suspension of 3g of sodium hydride in 150 ml of absolute ether. The mixture is refluxed for 4 hours, after which it is acidified with dilute HCl, and the organic phase is separated off, washed with water, dried over  $MgSO_4$  and evaporated down to give 13.8 g of a pale yellow oil (methyl  $\alpha$ -formyl-(2-methylphenyl)-acetate), which is refluxed with 5.8 ml of dimethylsulphate, 10.9 g of potassium carbonate and 70 ml of acetone for 1 hour. The mixture is filtered, the filtrate is evaporated down, the residue is taken up in ether, and the solution is then washed with dilute aqueous ammonia and several times with water. After the ether has been stripped off, 11.3 g of crude methyl  $\alpha$ -(2-methylphenyl)- $\beta$ -methoxyacrylate (Bp. 102 - 108°C/0.05) are obtained.

NMR in $CDCl_3$ :	7.53	s	1H
	7.16 - 7.36	broad s	4H
	3.64	s	3H
	3.73	s	3H
	2.16	s	3H

#### Method B

Methyl  $\alpha$ -(2-bromomethylphenyl)- $\beta$ -methoxyacrylate

20.6 g of the methyl  $\alpha$ -(2-methylphenyl)- $\beta$ -methoxyacrylate obtained as described in Method A, 17.65 g of bromosuccinimide, 0.2 g of azobisisobutyronitrile and 150 ml of  $CCl_4$  are slowly heated to 90°C and kept at this temperature until all the succinimide floats on the solvent. The mixture is filtered, the filtrate is evaporated down, the remaining oil is dissolved in about 5 ml of acetone and the solution is brought to crystallization with n-hexane. 27.5 g of colorless crystals of melting point 86-87°C are obtained.

Method C

Dimethyl 2-( $\beta$ -methoxy- $\alpha$ -methoxycarbonylvinyl)-benzylphosphonate

28.5 g of methyl  $\alpha$ -(2-bromomethylphenyl)- $\beta$ -methoxyacrylate are refluxed with 11.8 ml of trimethyl phosphite and 6.5 ml of toluene for one hour. The reaction mixture is carefully evaporated down under reduced pressure, the remaining oil is dissolved in 5 ml of ether, and the solution is then brought to crystallization with *n*-hexane. 27.3 g of colorless crystals of melting point 94°C are obtained.

Method D

2-( $\beta$ -methoxy- $\alpha$ -methoxycarbonylvinyl)-stilbene

3.14 g of dimethyl 2-( $\beta$ -methoxy- $\alpha$ -methoxycarbonylvinyl)benzylphosphonate, dissolved in 7 ml of absolute tetrahydrofuran, are added dropwise, at 0°C to 0.3 g of sodium hydride in 5 ml of absolute tetrahydrofuran. After from 20 to 30 minutes, 1.1 ml of benzaldehyde are added and the mixture is allowed to warm up to 20°C and then refluxed for 5 hours. After cooling, it is evaporated down and 15 ml of water and 70 ml of ether are added. The organic phase is then extracted by shaking with 3 x 15 ml of 10% strength by weight aqueous NaHCO<sub>3</sub> solution and then extracted 3 times by shaking with saturated NaCl solution. The organic phase is dried over MgSO<sub>4</sub> and then evaporated down, and the residue is finally recrystallized from chloroform/hexane. 1.7 g of colorless crystals of 2-( $\beta$ -methoxy- $\alpha$ -methoxycarbonylvinyl)-stilbene of melting point 107-109°C are obtained.

The Example which follows illustrates the preparation of the novel compounds.

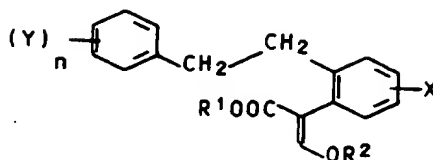
## EXAMPLE 1

Methyl  $\alpha$ -(2-phenethylphenyl)- $\beta$ -methoxyacrylate



6 g of 2-( $\beta$ -methoxy- $\alpha$ -methoxycarbonylvinyl)-stilbene in 150 ml of tetrahydrofuran are hydrogenated in the presence of 1 g of Pd/C (10% strength) under a hydrogen pressure of 1.05 bar and at 17-21°C. After 0.4 l of


hydrogen has been absorbed, the mixture is filtered and the filtrate is evaporated down. 5.3 g of white crystals of melting point 52-54°C are obtained (compound No. 1).

The following compounds may be obtained analogously:



No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X	(Y) n	Mp °C/NMR
1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	52-54
2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	
3	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	
4	nC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	
5	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	
6	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	
7	s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	
8	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	
9	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	
10	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	H	
11	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	
12	CH <sub>3</sub>	s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	
13	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	
14	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-Cl	H	
15	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	H	
16	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	5-Cl	H	
17	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	6-Cl	H	
18	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	5-OCH <sub>3</sub>	H	
19	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	5-CF <sub>3</sub>	H	
20	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	5-CN	H	
21	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	5-NO <sub>2</sub>	4-CH <sub>3</sub>	
22	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	6-NO <sub>2</sub>	H	
23	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
24	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
25	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-CH <sub>3</sub>	
26	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	2-CH <sub>3</sub>	
27	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3-CH <sub>3</sub>	56-58
28	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	2-Cl	
29	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3-Cl	45-48
30	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-Cl	

No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X	(Y) n	Mp °C/NMR
31	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	2,4-Cl <sub>2</sub>	
32	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3,5-Cl <sub>2</sub>	
33	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	2-F	
34	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3-F	
35	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-F	
36	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3-CF <sub>3</sub>	48-50
37	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-CF <sub>3</sub>	83-87
38	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-Br	
39	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3-phenoxy	oil
40	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-phenoxy	
41	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	2-OCH <sub>3</sub>	72-75
42	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3-OCH <sub>3</sub>	26-30
43	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-OCH <sub>3</sub>	
44	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-O(t)-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
45	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-O(n)-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
46	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	
47	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-I	
48	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	2,3 	oil
49	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3,4 	92-93
50	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-OCF <sub>2</sub>	
51	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3-OCF <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub>	
52	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-SCH <sub>3</sub>	
53	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-CN	
54	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3-CN	
55	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-SCN	
56	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
57	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3-NHCOCH <sub>3</sub>	
58	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3-NHCOOCH <sub>3</sub>	
59	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-NHCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
60	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-COOCH <sub>3</sub>	
61	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-CONHCH <sub>3</sub>	
62	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
63	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-phenylsulfonyl	

No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X	(Y) n	Mp °C/NMR
64	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3-COCH <sub>3</sub>	
65	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-OSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
66	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
67	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-NHCONH- 	
68	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-benzoyl	
69	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3-NO <sub>2</sub>	
70	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-NO <sub>2</sub>	
71	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	2-Cl-6F	
72	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	2,4,5(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
73	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3,4,5(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	oil
74	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	2,4(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
75	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
76	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-phenyl	
77	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	2,3,4-Cl <sub>3</sub>	
78	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	2,6-Cl <sub>2</sub>	
79	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3,4-Cl <sub>2</sub>	
80	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3-NO <sub>2</sub> 4CH <sub>3</sub>	
81	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	
82	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	2,4,5(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
83	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3,5-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
84	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3-benzyloxy	oil
85	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	2,4,6(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
86	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-O(n)C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	
87	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	2-Cl <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	
88	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3NO <sub>2</sub> 4Cl	
89	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	2-Cl <sub>6</sub> NO <sub>2</sub>	
90	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	2-OCF <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub>	
91	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3-Br4OCH <sub>3</sub>	
92	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3-Cl	
93	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-Cl	
94	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3,5Cl <sub>2</sub>	
95	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-F	
96	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-Br	
97	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-CH <sub>3</sub>	



No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X	(Y) n	Mp °C/NMR
98	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
99	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-OCH <sub>3</sub>	
100	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3,4,5-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
101	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3-CH <sub>3</sub>	
102	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-(t)C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
103	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	2CH <sub>3</sub>	
104	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4-Cl	
105	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4-F	
106	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4-CH <sub>3</sub>	
107	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4-OCH <sub>3</sub>	
108	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4-NO <sub>2</sub>	

In general terms, the novel compounds are very effective against a broad spectrum of phytopathogenic fungi, in particular those from the class consisting of the Ascomycetes, Phycomycetes and Basidiomycetes. Some of them have a systemic action and can be used as foliar and soil fungicides.

The fungicidal compounds are of particular interest for controlling a large number of fungi in various crops or their seeds, in particular wheat, rye, barley, oats, rice, corn, cotton, soybeans, coffee, sugar cane, fruit and ornamentals in horticulture, in viticulture, and for vegetables, such as cucumbers, beans and Cucurbitaceae.

The novel compounds are particularly useful for controlling the following plant diseases:

Erysiphe graminis in cereals,  
Erysiphe cichoracearum and Sphaerotheca fuliginea in Cucurbitaceae,  
Podosphaera leucotricha in apples,  
Uncinula necator in vines,  
Puccinia species in cereals,  
Rhizoctonia solani in cotton and lawns,  
Ustilago species in cereals and sugar cane,  
Venturia inaequalis (scab) in apples,  
Septoria nodorum in wheat,  
Pyrenophora teres in barley,  
Botrytis cinerea (gray mold) in strawberries and vines,  
Cercospora arachidicola in groundnuts,  
Pseudocercospora herpotrichoides in wheat and barley,  
Pyricularia oryzae in rice,  
Phytophthora infestans in potatoes and tomatoes,  
Alternaria solani in potatoes and tomatoes,  
Plasmopara viticola in grapes, and  
Fusarium and Verticillium species in various plants.

The compounds are applied by spraying or dusting plants with the active ingredients, or treating the seeds

of the plants with the active ingredients. They are applied before or after infection of the plants or seeds by the fungi.

The novel substances can be converted to the conventional formulations, such as solutions, emulsions, suspensions, dusts, powders, pastes and granules. The application forms depend entirely on the purposes for which they are intended; they should at all events ensure a fine and uniform distribution of the active substance. The formulations are produced in a known manner, for example by extending the active ingredient with solvents and/or carriers, with or without the use of emulsifiers and dispersants; if water is used as a diluent, it is also possible to employ other, organic solvents as auxiliary solvents. Suitable assistants for this purpose are essentially solvents, such as aromatics (eg. xylene or benzene), chlorinated aromatics (eg. chlorobenzenes), paraffins (eg. oil fractions), alcohols (eg. methanol or butanol), ketones (eg. cyclohexanone), amines (eg. ethanolamine or dimethylformamide) and water; carriers, such as ground natural minerals (kaolins, aluminas, talc or chalk) and ground synthetic minerals (eg. highly disperse silica or silicates); emulsifiers, such as nonionic and anionic emulsifiers (eg. polyoxyethylene fatty alcohol ethers, alkylsulfonates and arylsulfonates) and dispersants, such as lignin, sulfite waste liquors and methylcellulose.

The fungicides generally contain from 0.1 to 95, preferably from 0.5 to 90, % by weight of active ingredient. The application rates are from 0.05 to 3 kg or more of active ingredient per ha, depending on the type of effect desired.

The novel compounds may also be employed in material protection, inter alia for controlling wood-destroying fungi, such as *Coniophora puteana* and *Polystictus*

versicolor. The novel active ingredients can also be used as fungicidal components of oily wood preservatives for protecting wood against wood-discoloring fungi. They are used by treating, for example impregnating or painting, the wood with these agents.

Some of the novel compounds are extremely effective against human-pathogenic fungi, such as *Trichophyton mentagrophytes* and *Candida albicans*. The agents and the ready-to-use formulations prepared from them, such as solutions, emulsions, suspensions, powders, dusts, pastes or granules, are applied in a conventional manner, for example by spraying, atomizing, dusting, scattering, dressing or watering.

Examples of such formulations are:

I. 90 parts by weight of compound no. 1 is mixed with 10 parts by weight of N-methyl-alpha-pyrrolidone. A mixture is obtained which is suitable for application in the form of very fine drops.

II. 20 parts by weight of compound no. 1 is dissolved in a mixture consisting of 80 parts by weight of xylene, 10 parts by weight of the adduct of 8 to 10 moles of ethylene oxide and 1 mole of oleic acid-N-monoethanolamide, 5 parts by weight of the calcium salt of dodecylbenzenesulfonic acid, and 5 parts by weight of the adduct of 40 moles of ethylene oxide and 1 mole of castor oil. By pouring the solution into water and uniformly distributing it therein, an aqueous dispersion is obtained.

III. 20 parts by weight of compound no. 1 is dissolved in a mixture consisting of 40 parts by weight of cyclohexanone, 30 parts by weight of isobutanol, 20 parts by weight of the adduct of 40 moles of ethylene oxide and 1 mole of castor oil. By pouring the solution into water and finely distributing it therein, an aqueous dispersion is obtained.

IV. 20 parts by weight of compound no. 1 is dissolved in a mixture consisting of 25 parts by weight of cyclohexanol, 65 parts by weight of a mineral oil fraction having a boiling point between 210° and 280°C, and 10 parts by weight of the adduct of 40 moles of ethylene oxide and 1 mole of castor oil. By pouring the solution into water and uniformly distributing it therein, an aqueous dispersion is obtained.

V. 80 parts by weight of compound no. 1 is well mixed with 3 parts by weight of the sodium salt of diisobutyl-naphthalene-alpha-sulfonic acid, 10 parts by weight of the sodium salt of a lignin-sulfonic acid obtained from a sulfite waste liquor, and 7 parts by weight of powdered silica gel, and triturated in a hammer mill. By uniformly distributing the mixture in water, a spray liquor is obtained.

VI. 3 parts by weight of compound no. 1 is intimately mixed with 97 parts by weight of particulate kaolin. A dust is obtained containing 3% by weight of the active ingredient.

VII. 30 parts by weight of compound no. 1 is intimately mixed with a mixture consisting of 92 parts by weight of powdered silica gel and 8 parts by weight of paraffin oil which has been sprayed onto the surface of this silica gel. A formulation of the active ingredient is obtained having good adherence.

VIII. 40 parts by weight of compound no. 1 is intimately mixed with 10 parts of the sodium salt of a phenol-sulfonic acid-urea-formaldehyde condensate, 2 parts of silica gel and 48 parts of water to give a stable aqueous dispersion. Dilution in water gives an aqueous dispersion.

IX. 20 parts of compound no. 1 is intimately mixed with 2 parts of the calcium salt of dodecylbenzenesulfonic acid, 8 parts of a fatty alcohol polyglycol ether, 2 parts of the sodium salt of a phenolsulfonic acid-urea-form-

aldehyde condensate and 68 parts of a paraffinic mineral oil. A stable oily dispersion is obtained.

In these application forms, the agents according to the invention may also be present together with other active ingredients, for example herbicides, insecticides, growth regulators and fungicides, or may furthermore be mixed with fertilizers and applied together with these. Mixing with fungicides frequently results in a greater fungicidal action spectrum.

The following list of fungicides with which the novel compounds may be combined is intended to illustrate possible combinations but not to impose any restrictions.

Examples of fungicides which may be combined with the novel compounds are:

sulfur,  
dithiocarbamates and their derivatives, such as  
ferric dimethyldithiocarbamate,  
zinc dimethyldithiocarbamate,  
zinc ethylenebisdithiocarbamate,  
manganese ethylenebisdithiocarbamate,  
manganese zinc ethylenediaminebisdithiocarbamate,  
tetramethylthiuram disulfides,  
ammonia complex of zinc N,N'-ethylenebisdithiocarbamate,  
ammonia complex of zinc N,N'-propylenebisdithiocarbamate,  
zinc N,N'-propylenebisdithiocarbamate and  
N,N'-polypropylenebis(thiocarbamyl) disulfide;  
nitro derivatives, such as  
dinitro(1-methylheptyl)-phenyl crotonate,  
2-sec-butyl-4,6-dinitrophenyl 3,3-dimethylacrylate,  
2-sec-butyl-4,6-dinitrophenyl isopropylcarbonate and  
diisopropyl 5-nitroisophthalate;  
heterocyclic substances, such as  
2-heptadecylimidazol-2-yl acetate,  
2,4-dichloro-6-(o-chloroanilino)-s-triazine,  
0,0-diethyl phthalimidophosphonothioate,  
5-amino-1-[bis-(dimethylamino)-phosphinyl]-3-phenyl-1,2,4-  
triazole,  
2,3-dicyano-1,4-dithiaanthraquinone,  
2-thio-1,3-dithio[4,5-b]quinoxaline,  
methyl 1-(butylcarbamyl)-2-benzimidazolecarbamate,  
2-methoxycarbonylamino benzimidazole,  
2-(fur-2-yl)-benzimidazole,  
2-(thiazol-4-yl)benzimidazole,  
N-(1,1,2,2-tetrachloroethylthio)-tetrahydrophthalimide,  
N-trichloromethylthiotetrahydrophthalimide,

N-trichloromethylthiophthalimide,  
N-dichlorofluoromethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenylsulfuric  
acid diamide,  
5-ethoxy-3-trichloromethyl-1,2,3-thiadiazole,  
2-thiocyanatomethylthiobenzothiazole,  
1,4-dichloro-2,5-dimethoxybenzene,  
4-(2-chlorophenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazolone,  
2-thiopyridine 1-oxide,  
8-hydroxyquinoline and its copper salt,  
2,3-dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin,  
2,3-dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin 4,4-di-  
oxide,  
2-methyl-5,6-dihydro-4H-pyran-3-carboxanilide,  
2-methylfuran-3-carboxanilide,  
2,5-dimethylfuran-3-carboxanilide,  
2,4,5-trimethylfuran-3-carboxanilide,  
2,5-dimethyl-N-cyclohexylfuran-3-carboxamide,  
N-cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethylfuran-3-carboxamide,  
2-methylbenzanilide,  
2-iodobenzanilide,  
N-formyl-N-morpholine-2,2,2-trichloroethylacetal,  
piperazine-1,4-diylbis-(1-(2,2,2-trichloroethyl)-form-  
amide),  
1-(3,4-dichloroanilino)-1-formylamino-2,2,2-trichloro-  
ethane,  
2,6-dimethyl-N-tridecylmorpholine and its salts,  
2,6-dimethyl-N-cyclododecylmorpholine and its salts,  
N-[3-(p-tert.-butylphenyl)-2-methylpropyl]-cis-2,6-di-  
methylmorpholine,  
N-[3-(p-tert.-butylphenyl)-2-methylpropyl]-piperidine,  
1-[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-ylethyl]-  
1H-1,2,4-triazole,  
1-[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-  
ethyl]-1H-1,2,4-triazole,  
N-(n-propyl)-N-(2,4,6-trichlorophenoxyethyl)-N'-imidazolyl-  
urea,  
1-(4-chlorophenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-



butan-2-one,  
 1-(4-chlorophenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-  
 butan-2-ol,  
 1-(4-phenylphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-  
 -2-butanol,  
 $\alpha$ -(2-chlorophenyl)- $\alpha$ -(4-chlorophenyl)-5-pyrimidinemethanol,  
 5-butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methylpyrimidine,  
 bis-(p-chlorophenyl)-3-pyridinemethanol,  
 1,2-bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzene,  
 1,2-bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzene,  
 and various fungicides, such as  
 dodecylguanidine acetate,  
 3-[3-(3,5-dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl]-glutar-  
 amide,  
 hexachlorobenzene,  
 DL-methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-fur-2-yl alanate,  
 methyl DL-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)-  
 alanate,  
 N-(2,6-dimethylphenyl)-N-chloroacetyl-DL-2-aminobutyro-  
 lactone,  
 methyl DL-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(phenylacetyl)-alanate,  
 5-methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorophenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxa-  
 zolidine,  
 3-[3,5-dichlorophenyl]-5-methyl-5-methoxymethyl-1,3-  
 oxazolidine-2,4-dione,  
 3-(3,5-dichlorophenyl)-1-isopropylcarbamyldihydantoin,  
 N-(3,5-dichlorophenyl)-1,2-dimethylcyclopropane-1,2-di-  
 carboximide,  
 2-cyano-[N-(ethylaminocarbonyl)-2-methoximino]-acetamide,  
 1-[2-(2,4-dichlorophenyl)-pentyl]-1H-1,2,4-triazole,  
 2,4-difluoro- $\alpha$ -(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-benzhydryl  
 alcohol,

N-(3-chloro-2,6-dinitro-4-trifluoromethylphenyl)-5-trifluoromethyl-3-chloro-2-aminopyridine, and  
1-((bis-(4-fluorophenyl)-methylsilyl)-methyl)-1H-1,2,4-triazole.

For the following experiments, the prior art active ingredient N-trichloromethylthiotetrahydrophthalimide (A) was used for comparison purposes.

#### Use Example 1

##### Action on Phytophthora infestans in tomatoes

Leaves of potted tomatoes of the "Große Fleisch-tomate" variety were sprayed with aqueous liquors containing (dry basis) 80% of active ingredient and 20% of emulsifier. After the sprayed-on layer had dried, the leaves were infected with a zoospore suspension of Phytophthora infestans. The plants were then placed for 5 days in a water vapor-saturated chamber kept at 16° to 18°C. After this period, the disease had spread on the untreated control plants to such an extent that the fungicidal action of the compounds was able to be assessed.

The results of this experiment show that compound 1, applied as a 0.025 and 0.006% (wt%) spray liquor, had a better fungicidal action (97%) than prior art active ingredient A (80%).

#### Use Example 2

##### Action on Plasmopara viticola

Leaves of potted vines of the Müller-Thurgau variety were sprayed with aqueous suspensions containing (dry basis) 80% of active ingredient and 20% of emulsifier. To assess the duration of action, the plants were set up, after the sprayed-on layer had dried, for 10 days in the greenhouse. Then the leaves were infected with a zoospore suspension of Plasmopara viticola. The plants were first

placed for 16 hours in a water vapor-saturated chamber at 24°C and then in a greenhouse for 8 days at from 20° to 30°C. To accelerate and intensify the sporangiophore discharge, the plants were then again placed in the moist chamber for 16 hours. The extent of fungus attack was then assessed on the undersides of the leaves.

The results of the experiment show that active ingredient 1, when applied as a 0.05 and 0.0125% spray liquor, had a good fungicidal action (100%).

### Use Example 3

#### Action on powdery mildew of wheat

Leaves of pot-grown wheat seedlings of the Frühgold variety were sprayed with aqueous spray liquor containing (dry basis) 80% of active ingredient and 20% of emulsifier, and, 24 hours after the spray coating had dried on, the leaves were dusted with oidia (spores) of powdery mildew of wheat (*Erysiphe graminis* var. *tritici*). The test plants were then placed in a greenhouse at from 20 to 22°C and from 75 to 80% relative humidity. After 7 days, the extent of powdery mildew spread was determined.

The results show that, when used as a liquor containing the active ingredient in a concentration of 0.025, 0.006 and 0.0015%, compound 1 had a good fungicidal action (100%).

### Use Example 4

#### Action on *Pyrenophora teres*

Leaves of barley seedlings of the Asse variety, in the two-leaf stage, were sprayed to runoff with an aqueous spray liquor containing (dry basis) 80% of active ingredient and 20% of emulsifier. After 24 hours the plants were inoculated with a spore suspension of *Pyrenophora teres*, and cultivated further for 48 hours in

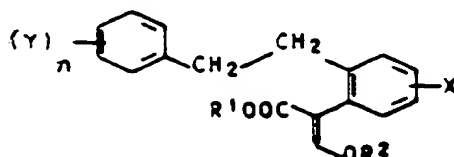
a cabinet at 18°C and a high relative humidity. The plants were then kept for a further 5 days in the greenhouse at 20 to 22°C and 70% relative humidity. The spread of the symptoms was then assessed.

The results show that, when used as a liquor containing the active ingredient in a concentration of 0.05%, for example compound 1 had a good fungicidal action (100%).

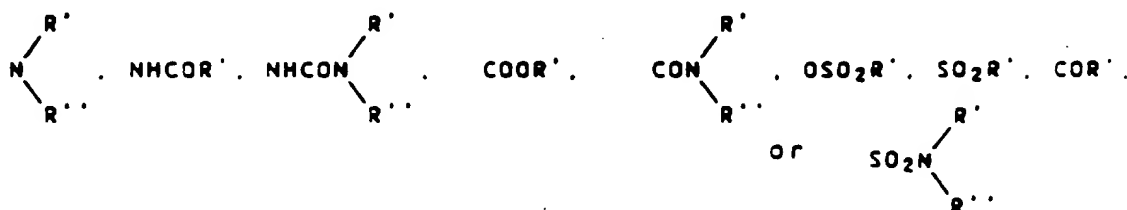
# Acrylic acid derivatives and fungicides which contain these compounds

## Summary

Acrylic acid derivatives of the general formula



where  $R^1$  and  $R^2$  independently of one another are each alkyl,  $X$  is hydrogen, halogen, alkoxy, trifluoromethyl, cyano or nitro,  $Y$  is hydrogen, alkyl, haloalkyl, alkoxyalkyl, cycloalkyl, aralkyl, aryl, aryloxy, halogen, an unsubstituted or substituted  $C_4H_4$  chain which is fused to the benzene radical, alkoxy, haloalkoxy,  $NO_2$ , alkylthio, thiocyanato, cyano,



$R'$  and  $R''$  independently of one another are each hydrogen, alkyl, alkoxy, alkylthio or cycloalkyl or are each unsubstituted or substituted phenyl, and  $n$  is from 1 to 4, and fungicides containing these compounds.

I, DARRELL CHARLES, a British subject, residing at 11, Frankenfelsstrasse, 6700 Ludwigshafen, Federal Republic of Germany, do hereby declare that I am well versed in the German and English languages, I have translated the German priority document into English and the herewith attached English language document is a true and accurate translation of the same. The undersigned declarant states further that all statements made therein of his own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issuing thereon.

Signed this 3rd day of June, 1987.

Darrell Charles